

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-174664

(43)Date of publication of application : 02.07.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/00
B41M 1/06
B41N 1/08
G03F 7/004

(21)Application number : 09-348077

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 17.12.1997

(72)Inventor : NAKAYAMA TAKAO

(54) OFFSET PRINTING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an offset printing method needing no alkaline developer, high in a discriminating property between a picture part and a non-picture part, and capable of making a printed picture surface of excellent picture quality.

SOLUTION: In this printing method, printing is performed by forming a printed surface with a picture region having accepted ink, by giving a lipophilic picture to a printing plate having a thin layer of TiO₂, RTiO₃ (R is an alkaline earth metal atom), AB₂-xCxD₃-xExO₁₀ (A stands for a hydrogen atom or an alkaline metal atom, B for an alkaline earth metal atom or a lead atom, C for a rare earth atom, D for a metal atom belonging to the fifth A group elements of the periodic system, E for a metal atom belonging to the fourth A group elements thereof, and X for an arbitrary numerical value of 0 to 2), SnO₂, Bi₂O₃, ZnO, or Fe₂O₃, having nature of their surfaces being changed to have a hydrophilic property by irradiation of active light, and by uniformly irradiating the printing plate with active light.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-174664

(43)公開日 平成11年(1999) 7 月 2 日

(51)Int.Cl. ⁶		識別記号	F I		
G 0 3 F	7/00	5 0 3	G 0 3 F	7/00	5 0 3
B 4 1 M	1/06		B 4 1 M	1/06	
B 4 1 N	1/08		B 4 1 N	1/08	
G 0 3 F	7/004	5 2 1	G 0 3 F	7/004	5 2 1
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 13 頁)					
(21)出願番号	特願平9-348077				
(22)出願日	平成9年(1997)12月17日				
(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地				
(72)発明者	中山 隆雄 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内				
(74)代理人	弁理士 萩野 平 (外3名)				

(54)【発明の名称】 オフセット印刷方法

(57)【要約】

【課題】アルカリ現像液を必要とせず、画像部と非画像部の識別性が高く、優れた画質の印刷画面を作りうるオフセット印刷方法を提供する。

【解決手段】表面が活性光の照射によって親水性に変化する性質を有する TiO_2 、 $RTiO_3$ (Rはアルカリ土類金属原子)、 $AB_{2-x}C_xD_{3-x}E_xO_{10}$ (Aは水素原子又はアルカリ金属原子、Bはアルカリ土類金属原子又は鉛原子、Cは希土類原子、Dは周期律表の5A族元素に属する金属原子、Eは同じく4A族元素に属する金属原子、xは0~2の任意の数値を表す)、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 ZnO 又は Fe_2O_3 の薄層を有する印刷用原版上に親油性画像の付与と、印刷原版へ活性光の様の照射とを行い、画像領域がインクを受け入れた印刷面を形成させて印刷を行うことを特徴とする印刷方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に TiO_2 、 $RTiO_3$ （R はアルカリ土類金属原子）、 $AB_{2-x}C_xD_{3-x}E_xO_{10}$ （A は水素原子又はアルカリ金属原子、B はアルカリ土類金属原子又は鉛原子、C は希土類原子、D は周期律表の 5 A 族元素に属する金属原子、E は同じく 4 A 族元素に属する金属原子、x は 0 ~ 2 の任意の数値を表す）、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 ZnO 及び Fe_2O_3 の少なくとも一つを主成分とする薄層を有する印刷用原版に親油性画像を付与するとともに、活性光を用いて非画像部の全面照射を行い、画像面を印刷用インクに接触させて、画像領域がインクを受け入れた印刷面を形成させ、該印刷面を印刷される面と接触させてインクを転写することによって印刷を行うことを特徴とするオフセット印刷方法。

【請求項 2】 印刷に使用した印刷版面上に残存するインクと、親油性画像物質も残存する場合にはその画像物質とを洗浄除去し、次いで原版を $80^\circ C$ 以上に加熱して、その印刷用原版を用いて反復して印刷を行うことを特徴とする請求項 1 に記載の印刷方法。

【請求項 3】 印刷版の表面に設けた薄層が TiO_2 又は ZnO のいずれかからなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のオフセット印刷方法。

【請求項 4】 TiO_2 が主としてアナターゼ型の結晶からなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 に記載のオフセット印刷方法。

【請求項 5】 オフセット印刷機の版胴の印刷面側の表面に請求項 1 に記載の薄層を設けたことを特徴とする請求項 1 ~ 4 に記載のオフセット印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、一般軽印刷分野、とりわけオフセット印刷、特に簡易に印刷版を製作できる新規なオフセット印刷方法及び印刷版に関するものである。さらにその具体的な態様である印刷用原版の反復再生使用を可能にするオフセット印刷方法とその印刷用原版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 オフセット印刷法は、数多くの印刷方法の中でも印刷版の製作工程が簡単であるために、とくに一般的に用いられてきており、現在の主要な印刷手段となっている。この印刷技術は、油と水の不混和性に基づいており、画像領域には油性材料つまりインクが、非画像領域には湿し水が選択的に保持される。したがって印刷される面と直接あるいはブランケットと称する中間体を介して間接的に接触させると画像部のインクが転写されて印刷が行われる。

【0003】 オフセット印刷の主な方法は、アルミニウム基板を支持体としてその上にジアゾ感光層を塗設した PS 板である。PS 板においては、アルミニウム基板を支持体としてその表面を砂目立て、陽極酸化、その他の

諸工程を施してインク受容能と非画像部のインク反発性を強め、耐刷力を向上させ、印刷面の精彩化を図るなどを行い、その表面に印刷用画像を形成させる。したがってオフセット印刷は、簡易性に加えて耐刷力や印刷面の高精彩色などの特性も備わってきている。しかしながら、印刷物の普及に伴って、オフセット印刷法の一層の簡易化が要望され、数多くの簡易印刷方法が提案されている。

【0004】 その代表例が Agfa-Gevaert 社から市販された Copyrapid オフセット印刷版をはじめ、米国特許 3 5 1 1 6 5 6 号、特開平 7 - 5 6 3 5 1 号などでも開示されている銀塩拡散転写法による印刷版作製に基づく印刷方法であって、この方法は、1 工程で転写画像を作ることができて、かつその画像が親油性であるために、そのまま印刷版とすることができるので、簡易な印刷方法として実用されている。しかしながら、簡易とはいいながらこの方法もアルカリ現像液による拡散転写現像工程を必要としている。現像液による現像工程を必要としないさらに簡易な印刷方法が要望されている。

【0005】 画像露光を行ったのちのアルカリ現像液による現像工程を省略した簡易印刷版の製作方法の開発は上記の背景から行われてきた。現像工程を省略できることから無処理刷版とも呼ばれるこの簡易印刷版の技術分野では、これまでに主として

①像様露光による画像記録面上の照射部の熱破壊による像形成、②像様露光による照射部の親油性化（ヒートモード硬化）による画像形成、③同じく照射部の親油性化であるが、光モード硬化によるもの、④ジアゾ化合物の光分解による表面性質の変化、⑤画像部のヒートモード溶融熱転写などの諸原理に基づく手段が提案されている。

【0006】 上記の簡易オフセット印刷方法として開示されている技術には、米国特許第 3, 5 0 6, 7 7 9 号、同第 3, 5 4 9, 7 3 3 号、同第 3, 5 7 4, 6 5 7 号、同第 3, 7 3 9, 0 3 3 号、同第 3, 8 3 2, 9 4 8 号、同第 3, 9 4 5, 3 1 8 号、同第 3, 9 6 2, 5 1 3 号、同第 3, 9 6 4, 3 8 9 号、同第 4, 0 3 4, 1 8 3 号、同第 4, 0 8 1, 5 7 2 号、同第 4, 6 9 3, 9 5 8 号、同第 7 3 1, 3 1 7 号、同第 5, 2 3 8, 7 7 8 号、同第 5, 3 5 3, 7 0 5 号、同第 5, 3 8 5, 0 9 2 号、同第 5, 3 9 5, 7 2 9 号等の米国特許及び欧州特許第 1 0 6 8 号などがある。

【0007】 これらは、製版に際して現像液を必要としないように考案されているが、親油性領域と親水性領域との差異が不十分であること、したがって印刷画像の画質が劣ること、解像力が劣り、先鋭度の優れた印刷画面が得にくいこと、画像面の機械的強度が不十分で傷がつきやすいこと、そのために保護膜を設けるなどによって却って簡易性が損なわれること、長時間の印刷に耐える耐久性が不十分なことなどのいずれか一つ以上の欠点を

伴っていて、単にアルカリ現像工程を無くすだけでは実用性は伴わないことを示している。印刷上必要とされる諸特性を具備し、かつ簡易に印刷版を製作できる印刷版作成方法への強い要望は、上記の数々の改良にも係わらず、いまだに十分に満たされていない。

【0008】上記した無処理型印刷版作成方法の一つにジルコニアセラミックが光照射によって親水性化することを利用した印刷版作製方法が特開平 9-169098 号で開示されている。しかし、ジルコニアの光感度は不十分であり、かつ疎水性から親水性への光変換効果が不十分のため画像部と非画像部の識別性が不足している。

【0009】上記した現像液を必要としない簡易な印刷方法とともに、使用済みの印刷用原版を簡単に再生して再使用できる手段があれば、コストの低減と廃棄物の軽減の 2 面から有利である。印刷用原版の再生使用には、その再生操作の簡易性が実用価値を左右するが、再生操作の簡易化は難度の高い課題であり、従来殆ど検討されておらず、わずかに上記の特開平 9-169098 号でジルコニアセラミックという特殊な原版用材料について開示されているに過ぎない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとしている課題は、アルカリ性現像液を必要としない簡易性と実用レベルの十分な画質を有するオフセット印刷方法を提供することである。具体的には、アルカリ現像液を必要とせず、画像部と非画像部の識別性が高く、優れた画質の印刷画面を簡単な操作で作りうるオフセット印刷方法を提供することである。本発明の第 2 の目的は、印刷原版を容易な操作で反復して使用できる印刷方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者たちは、上記の目的を達成するために、鋭意検討の結果、ある種の金属酸化物の表面は、光照射によって表面の親水性が変化し、また、変化した親水性が熱処理によってもとに戻る性質を有することを認め、前者を印刷に応用することに、後者を印刷版の再生に利用することによって上記の課題を解決できる可能性を見だし、これに基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記の通りである。

【0012】1. 表面に TiO_2 、 $RTiO_3$ (R はアルカリ土類金属原子)、 $AB_{2-x}C_xD_{3-x}E_xO_{10}$ (A は水素原子又はアルカリ金属原子、B はアルカリ土類金属原子又は鉛原子、C は希土類原子、D は周期律表の 5 A 族元素に属する金属原子、E は同じく 4 A 族元素に属する金属原子、x は 0 ~ 2 の任意の数値を表す)、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 ZnO 及び Fe_2O_3 の少なくとも一つを主成分とする薄層を有する印刷用原版に親油性画像を付与するとともに、活性光を用いて非画像部の全面照射を行い、画像面を印刷用インクに接触さ

せて、画像領域がインクを受け入れた印刷面を形成させ、該印刷面を印刷される面と接触させてインクを転写することによって印刷を行うことを特徴とするオフセット印刷方法。

【0013】2. 印刷に使用した印刷版面上に残存するインクと、親油性画像物質も残存する場合にはその画像物質とを洗浄除去し、次いで原版を $80^\circ C$ 以上に加熱して、その印刷用原版を用いて反復して印刷を行うことを特徴とする上記 1 に記載の印刷方法。

10 【0014】3. 印刷版の表面に設けた薄層が TiO_2 又は ZnO のいずれかからなることを特徴とする上記 1 又は 2 に記載のオフセット印刷方法。

【0015】4. TiO_2 が主としてアナターゼ型の結晶からなることを特徴とする上記 1 ~ 3 に記載のオフセット印刷方法。

【0016】5. オフセット印刷機の版胴の印刷面側の表面に請求項 1 に記載の薄層を設けたことを特徴とする上記 1 ~ 4 に記載のオフセット印刷方法。

【0017】

20 【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明は、上記した特定の金属酸化物が活性光の照射を受けてその表面の親水性／親油性の性質を変えるという特性を有することと、熱によってその変化した表面の性質がもとの性質に戻ることを発見したこと、及びそれらの現象のうち前者をオフセット印刷用の印刷版の作製に、後者を使用済みの印刷版の再生に応用する技術を開発したことを特徴点としている。

【0018】酸化チタンや酸化亜鉛が感光性を有することはよく知られており、とくに酸化亜鉛では、帯電あるいは電圧印加状態で光照射を行って静電画像を得ることができ、これが静電写真分野でエレクトロファックスとして実用された。しかしながら、活性光の照射によって表面の親水性／親油性の性質が変化するという特性は上記の光電的電荷生成とは関連なくあらたに見いだした現象であって、酸化チタン及び酸化亜鉛の感光性を電子写真分野への利用が研究された当時には気づかなかった現象である。まして、この表面の性質変化をオフセット印刷法に応用するという着想は、新しい技術思想である。本発明者は、上記の現象が、酸化チタンと酸化亜鉛の薄層だけでなく、さらに上記した他の特定構造の金属酸化物薄層でも起こることを見だして、これらの金属酸化物薄層も本発明の方法を実施するための印刷版材料に用いることを見だした。

40 【0019】以下の説明では、本発明に使用する上記した酸化チタン、酸化亜鉛、特定構造の金属酸化物などをまとめて「光触媒型金属酸化物」と呼ぶ。その詳細を述べる前に、蛇足ながら、本明細書で用いている用語について触れておくと、活性光とは、光触媒型金属酸化物が吸収すると励起されて、その表面を親水性に変化させる光を指しており、その光源や波長などの詳細は後述す

る。また、「像露光」は、受光面照度が画像状に分布するように変調された画像を版面上に形成するための露光である。以下の説明では「薄膜」と「薄層」を同義に用いている。

【0020】本発明に使用する光触媒型金属酸化物について説明する。まず、酸化チタンと酸化亜鉛から説明する。いずれも本発明の感光性を有する印刷版材料として利用できるが、特に酸化チタンが感度（つまり表面性の光変化特性）などの点で好ましい。酸化チタンは、イルメナイトやチタン slags の硫酸加熱焼成、あるいは加熱塩素化後酸素酸化など既知の任意の方法で作られたものを使用できる。あるいは後述するように金属チタンを用いて印刷版製作段階で真空蒸着によって酸化皮膜とする方法も用いることができる。

【0021】酸化チタン（又は酸化亜鉛）を含有する層を原版の表面に設けるには、たとえば、①酸化チタン微結晶（又は酸化亜鉛微結晶）の分散物を印刷版の原版上に塗設する方法、②塗設したのち焼成してバインダーを減量或いは除去する方法、③印刷版の原版上に酸化チタン（又は酸化亜鉛）を蒸着する方法、④例えばチタニウムブトキシドのようなチタン有機化合物を原版上に塗布したのち、焼成酸化を施して金属チタン層とする方法など、既知の任意の方法を用いることができる。本発明においては、真空蒸着による酸化チタン層が特に好ましい。

【0022】上記①又は②の酸化チタン微結晶を塗設する方法には、具体的には無定形酸化チタン微結晶分散物を塗布したのち、焼成してアナターゼまたはルチル型の結晶酸化チタン層とする方法、酸化チタンと酸化シリコンの混合分散物を塗布して表面層を形成させる方法、酸化チタンとオルガノポリシロキサンまたはそのモノマーとの混合物を塗布する方法などがある。また、酸化物層の中に酸化物と共存するできるポリマーバインダーに分散して塗布することもできる。酸化物微粒子のバインダーには、酸化チタン微粒子に対して分散性を有するポリマーを広く用いることができる。好ましいバインダーポリマーの例としては、ポリエチレンなどのポリアルキレンポリマー、ポリブタジエン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリ蟻酸ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリビニルアルコール、部分酸化ポリビニルアルコール、ポリスチレンなどの疎水性バインダーが好ましく、それらの樹脂を混合して使用してもよい。

【0023】上記③の酸化チタンの真空蒸着を行うには、通常真空蒸着装置内の蒸着用加熱の熱源に金属チタンを置き、真空度 $\text{exp}(-5 \sim -8)$ Torr で全ガス圧 $\text{exp}(-2 \sim -5)$ 、酸素文圧比が 30 ~ 90 % になるようにしながら、チタン金属を蒸発させると、蒸着面には酸化チタンの蒸着薄膜が形成される。

【0024】一方、本発明に酸化亜鉛層を使用する場合、その酸化亜鉛層は既知の任意の方法で作ることができる。とくに金属亜鉛板の表面を電解酸化して酸化皮膜を形成させる方法と、真空蒸着によって酸化亜鉛皮膜を形成させる方法が好ましい。酸化亜鉛の蒸着膜は、上記の酸化チタンの蒸着と同様に金属亜鉛を酸素ガス存在下で蒸着して酸化膜を形成させる方法や、酸素のない状態で亜鉛金属膜を形成させたのち、空気中で温度を約 700 °C にあげて酸化させる方法を用いることができる。

【0025】蒸着膜の厚みは、酸化チタン層、酸化亜鉛層いずれの場合も 1 ~ 100000 オングストロームがよく、好ましくは 10 ~ 10000 オングストロームである。さらに好ましくは 3000 オングストローム以下として光干渉の歪みを防ぐのがよい。また、光活性化作用を十分に発現させるには厚みが 50 オングストローム以上あることが好都合である。

【0026】酸化チタンはいずれの結晶形のものも使用できるが、とくにアナターゼ型のものが感度が高く好ましい。アナターゼ型の結晶は、酸化チタンを焼成して得る過程の焼成条件を選ぶことによって得られることはよく知られている。その場合に無定形の酸化チタンやルチル型酸化チタンが共存してもよいが、アナターゼ型結晶が 40 % 以上、好ましくは 60 % 以上含むものが上記の理由から好ましい。酸化チタンあるいは酸化亜鉛を主成分とする層における酸化チタンあるいは酸化亜鉛の体積率は、それぞれ 30 ~ 100 % であり、好ましくは 50 % 以上を酸化物が占めるのがよく、さらに好ましくは酸化物の連続層つまり実質的に 100 % であるのがよい。しかしながら、表面の親水性／親油性変化特性は、酸化亜鉛を電子写真感光層に用いるときのような著しい純度による影響はないので、100 % に近い純度のもの（例えば 98 %）をさらに高純度化する必要はない。それは、本発明においては導電性とは関係ない膜表面の親水性／親油性の性質変化であって離散的な性質であることから理解できることである。

【0027】しかしながら、光照射によって表面の親水性が変化する性質を増進させるためにある種の金属をドーピングすることは有効な場合があり、この目的にはイオン化傾向が小さい金属のドーピングが適しており、Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Ni, Fe, CO をドーピングするのが好ましい。また、これらの好ましい金属を複数ドーピングしてもよい。ドーピングを行った場合も、その注入量は酸化亜鉛や酸化チタン中の金属成分に対して 5 モル % 以下である。

【0028】一方、体積率が低いと層の表面の親水性／親油性の特性変化の敏感度が低下する。したがって、層中の酸化物の体積率は、30 % 以上であることが望ましい。

【0029】つぎに、 RTiO_3 の一般式で示したチタン酸金属塩について説明する。一般式 RTiO_3 におい

て、Rはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ベリリウムなどの周期律表のアルカリ土類元素に属する金属原子であり、とくにストロンチウムとバリウムが好ましい。また、2種以上のアルカリ土類金属原子をその合計が上記の式に化学量論的に整合する限り共存することができる。

【0030】一般式 $AB_{2-x}C_xD_{3-x}E_xO_{10}$ で表される化合物において、Aは水素原子及びナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、リチウムなどのアルカリ金属原子から選ばれる1価原子で、その合計が上記の式に化学量論的に整合する限りそれらの2種以上を共存してもよい。Bは、上記のRと同義のアルカリ土類金属原子又は鉛原子であり、上記同様に化学量論的に整合する限り2種以上の原子が共存してもよい。Cは希土類原子であり、好ましくは、スカンジウム及びイットリウム並びにランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、ホルミウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムなどのランタノイド系元素に属する原子であり、また、その合計が上記の式に化学量論的に整合する限りそれらの2種以上を共存してもよい。Dは周期律表の5A族元素から選ばれた一種以上で、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマスが挙げられる。また、化学量論関係を満たす限り、2種以上の5A族元素の金属原子が共存してもよい。Eは同じくシリコン、ゲルマニウム、錫、鉛などの4A族元素に属する金属原子であり、また、2種以上の4A族の金属原子が共存してもよい。xは0~2の任意の数値を表す。

【0031】本発明に使用する上記の光触媒型金属酸化物を原版の表面に設けるには、たとえば、①上記酸化物微粒子の分散物を印刷版の原版上に塗設する方法、②塗設したのち焼成してバインダーを減量或いは除去する方法、③印刷版の原版上に上記酸化物を各種の真空薄膜法で膜形成する方法、④例えば金属元素のアルコレートのような有機化合物を原版上に塗布したのち、加水分解させ、さらに焼成酸化を施して適当な厚みの金属薄膜とする方法、⑤上記金属を含む塩酸塩、硝酸塩などの水溶液を加熱スプレーする方法など、既知の任意の方法を用いることができる。本発明においては、真空蒸着による酸化チタン層が特に好ましい。

【0032】上記①又は②のチタン酸バリウム微粒子を塗設する方法には、チタン酸バリウムとシリコンの混合分散物を塗布して表面層を形成させる方法、チタン酸バリウムとオルガノポリシロキサンまたはそのモノマーとの混合物を塗布する方法などがある。また、酸化物層の中に酸化物と共存するできるポリマーバインダーに分散して塗布することもできる。酸化物微粒子のバインダーには、チタン酸バリウム微粒子に対して分散性を有するポリマーを広く用いることができる。好ましいバインダーポリマーの例としては、ポリエチレンなどのポリアル

キレンポリマー、ポリブタジエン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリ蟻酸ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリビニルアルコール、部分酸化ポリビニルアルコール、ポリスチレンなどの疎水性バインダーが好ましく、それらの樹脂を混合して使用してもよい。この方法の場合にはチタン酸バリウム以外にチタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム又はそれらの分子間化合物、混合物も同様に薄膜形成可能である。

【0033】同様にして①、②の塗設方法で $CsLa_2NbTi_2O_{10}$ 微粒子を塗設することも可能である。 $CsLa_2NbTi_2O_{10}$ 微粒子は、その化学量論に対応する Cs_2CO_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 を乳鉢で微粉碎して、白金るつばに入れ、 $1300^{\circ}C$ で5時間焼成し、それを冷却してから乳鉢に入れて数ミクロン以下の微粒子に粉碎する。この $CsLa_2NbTi_2O_{10}$ 微粒子を前記のチタン酸バリウムと同様にバインダーの中に分散し、塗布して薄膜を形成した。この方法は、 $CsLa_2NbTi_2O_{10}$ 型微粒子に限らず、 $HCa_{1.5}La_{0.5}Nb_{2.5}Ti_{0.5}O_{10}$ 、 $HLa_2NbTi_2O_{10}$ など前述の $AB_{2-x}C_xD_{3-x}E_xO_{10}$ 、($0 \leq x \leq 2$)に適用される。

【0034】上記③の真空薄膜形成法を用いた光触媒型金属酸化物層の形成方法としては、一般的にはスパッタリング法あるいは真空薄膜形成法が用いられる。スパッタリング法では、あらかじめ単体もしくは2元の酸化物ターゲットを準備する。例えば、チタン酸バリウムターゲットを用いて蒸着膜用の支持体の温度を $450^{\circ}C$ 以上に保ち、アルゴン/酸素混合雰囲気中でRFスパッタリングを行うことによりチタン酸バリウム決勝薄膜が得られる。結晶性の制御には必要に応じてポストアニーリングを $300 \sim 900^{\circ}C$ で行えばよい。本方法は前述の $RTiO_3$ (Rはアルカリ土類金属原子)をはじめ他の前記光触媒型金属酸化物にも、結晶制御に最適な基板温度を調整すれば同様の考え方で薄膜形成が可能である。例えば酸化錫薄膜を設ける場合には基板温度 $120^{\circ}C$ 、アルゴン/酸素混合雰囲気中でRFスパッタリングを行うことによりチタン酸バリウム結晶薄膜が得比 $50/50$ 、RFパワー $200W$ で本目的に沿う薄膜が得られる。

【0035】上記④の金属アルコレートを用いる方法も、バインダーを使用しないで目的の薄膜形成が可能な方法である。チタン酸バリウムの薄膜を形成するにはバリウムエトキシドとチタニウムブトキシドの混合アルコール溶液を表面に SiO_2 を有するシリコン基板上に塗布し、その表面を加水分解したのち、 $200^{\circ}C$ 以上に加熱してチタン酸バリウムの薄膜を形成することが可能である。本方式は前述した他の $RTiO_3$ (Rはアルカリ土類金属原子)、 $AB_{2-x}C_xD_{3-x}E_xO_{10}$ (A、

B、C、D、Eはそれぞれ前記の定義の内容を表す)、 SnO_2 、 Bi_2O_3 及び Fe_2O_3 の薄膜形成に適用することができる。

【0036】上記⑤の光触媒性機能を発現する金属酸化物薄膜を形成する方法も、バインダーを含まない系の薄膜の形成が可能である。 SnO_2 の薄膜を形成するには SnCl_4 の塩酸水溶液を 200°C 以上に加熱した石英又は結晶性ガラス表面に吹きつけて薄膜を生成することができる。本方式は、 SnO_2 薄膜のほか、前述した RTiO_3 (Rはアルカリ土類金属原子)、 $\text{AB}_{2-x}\text{C}_x\text{D}_{3-x}\text{E}_x\text{O}_{10}$ (A、B、C、D、Eはそれぞれ前記の定義の内容を表す)、 Bi_2O_3 及び Fe_2O_3 のいずれの薄膜形成にも適用することができる。

【0037】金属酸化物薄膜の厚みは、上記のいずれの場合も $1\sim 100000$ オングストロームがよく、好ましくは $10\sim 10000$ オングストロームである。さらに好ましくは 3000 オングストローム以下として光干渉の歪みを防ぐのがよい。また、光活性化作用を十分に発現させるには厚みが 50 オングストローム以上あることが好都合である。

【0038】バインダーを使用した場合の上記光触媒型金属酸化物の薄層において、金属酸化物の体積率は $50\sim 100\%$ であり、好ましくは 90% 以上を酸化物が占めるのがよく、さらに好ましくは酸化物の連続層つまり実質的に 100% であるのがよい。

【0039】本発明に係わる印刷版は、いろいろの形態と材料を用いることができる。例えば、印刷機の版胴の表面に光触媒型金属酸化物の薄層を蒸着、浸漬あるいは塗布するなど上記した方法で直接酸化物層を設ける方法、金属板の表面に金属酸化物層を設けてそれを版胴に巻き付けて印刷版とする方法を用いることができ、また、その金属板としては、アルミニウム板、ステンレス鋼、ニッケル、銅板が好ましく、また可撓性(フレキシブル)な金属板を用いることが出来る。また、ポリエステル類やセルローズエステルなどのフレキシブルなプラスチック支持体も用いることが出来る。防水加工紙、ポリエチレン積層紙、含浸紙などの支持体上に酸化物層を設けてもよく、それを印刷版として使用してもよい。

【0040】本発明において、光触媒型金属酸化物の層を支持体上に設ける場合、使用される支持体としては、寸法的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ステンレス等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、

もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0041】好ましい支持体は、ポリエステルフィルム、アルミニウム、又は印刷版上で腐食しにくいSUS板であり、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々 10 重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられる支持体の厚みはおよそ $0.1\text{mm}\sim 0.6\text{mm}$ 程度、好ましくは $0.15\text{mm}\sim 0.4\text{mm}$ 、特に好ましくは $0.2\text{mm}\sim 0.3\text{mm}$ である。

【0042】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、塩酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0043】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が $1\sim 80$ 重量%溶液、液温は $5\sim 70^\circ\text{C}$ 、電流密度 $5\sim 60\text{A/dm}^2$ 、電圧 $1\sim 100\text{V}$ 、電解時間 10 秒 ~ 5 分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は 1.0g/m^2 より少ないと耐刷性が不十分であったり、平板印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に

傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0044】以上で本発明の印刷方法に使用する印刷版材料の構成材料とそれを用いる印刷版の構成について説明したので、次に本発明の印刷版の製法について述べる。本発明においては、以上の TiO_2 、 $RTiO_3$ 、 $AB_{2-x}C_xD_{3-x}E_xO_{10}$ 、 SnO_2 、 ZnO_2 、 Bi_2O_3 及び Fe_2O_3 の少なくとも一つを単独あるいは2種以上を組み合わせからなる薄層を感光層として印刷用原版表面に設ける。光触媒型金属酸化物の表面層を有する印刷原版は、本来親油性であるが、光の照射を受けた部分は、親水性となり、インキを受け付けなくなる。したがって親油性の画像部を印刷原版上に形成させておき、非画像部を一樣の光照射で親水性にしてオフセット印刷用インキに接触させ、非画像領域が湿し水を保持し、画像領域がインキを受け入れた印刷面を形成させ、該印刷面を印刷される面と接触させてインキを転写することによって印刷を行うことが本発明の印刷方法であり、簡易な画像形成方法と組み合わせて極めて簡易に印刷を行うことができる。また、親水性化した金属酸化物表面に画像が記録されるのであれば金属酸化物表面を全面露光照射してから画像を形成させてもよい。

【0045】光触媒型金属酸化物の表面層への画像記録は、静電写真法などの静電記録法、熱融解性インクジェット描画法、色素熱転写法、油性絵の具や油性ペイントによる直接描画そのほか公知の任意の油性画像記録手段が用いられる。したがって適用できる画像記録手段の選択範囲が極めて広範囲であることが特徴である。画像記録を行った光触媒型金属酸化物の表面層には、前記した光源による活性光の均一照射が行われ、非画像部が親水性となり、画像部とインキ受容性、インキ反発性の差が生じるので、非画像部に湿し水、画像部にインキを供給してオフセット印刷が行われる。

【0046】別の印刷版作製手順としては、画像材料と親水性化した金属酸化物表面との接着性に支障がなければ、光触媒型金属酸化物の表面層への活性光の均一照射を先に行ってから、画像形成を行ってもよい。また、画像形成と活性光の均一照射を行ったのち、画像を油性溶剤で洗浄除去してから印刷を行ってもよい。この方法によって、画像物質がインキ受容性が不十分な場合や、金属表面層との接着性が弱い場合でも本発明の方法を適用できる。

【0047】本発明の基本となっている「光の照射による親油性と親水性の間の変化」はきわめて顕著である。画像部と非画像部の親水性と親油性の差が大きいほど識別効果が顕著であり、印刷面が鮮明となり、同時に耐刷性も大きくなる。親水性あるいは親油性の尺度は、水滴に対する接触角によって表すことができる。親水性が大きいほど水滴は広がりを見せて接触角が小さくなり、逆に水滴を反発する（はっ水性つまり親油性）場合は接触

角が大きくなる。つまり、本発明の金属酸化物表面層を有する原版は、本来水に対して高い接触角を有しているが、活性光の照射を受けるとその接触角が急激に低下し、親油性のインキをはじく性質に変化するので、版面上に付与された画像がインキ保持部となり、非画像部が水保持部となって紙などの受像シートと接触することによってその被印刷面にインキが転写される。

【0048】上記の金属酸化物が光触媒反応によってその表面が親水性化する現象は、特開平 9-70541 号、同 9-77535 号などで公知であるが、活性光によるこの表面の性質変化を新たな方式のオフセット印刷に応用するという着想は、新しい技術思想である。

【0049】本発明において光触媒型金属酸化物を主成分とする薄層を励起させる活性光は、酸化物の感光域の光である。酸化チタンは、アナターゼ型が 387 nm 以下、ルチル型が 413 nm 以下、酸化亜鉛は 387 nm 以下、またその他の上記金属酸化物も 250~390 nm の紫外部に感光域を有するので、水銀灯、タングステンハロゲンランプ、その他のメタルハライドランプ、キセノン灯などを用いることができる。また、ビーム走査光であっても、走査するビームの間隔が十分に狭い

（蜜）であれば、均一照射と実質的に同じ効果が得られるので、レーザービーム光をもちいることもできる。励起光としては、発振波長を 325 nm に有するヘリウムカドミウムレーザーや発振波長を 351.1~363.8 nm に有する水冷アルゴンレーザーも用いることができる。さらに、330~440 nm に有する硫化亜鉛／カドミウムレーザーも適用でき、また窒化ガリウムレーザー系では、発振波長を 360~440 nm に有する InGaN 系量子井戸半導体レーザー、及び 360~430 nm に発振波長を有する導波路 $MgO-LiNbO_3$ 反転ドメイン波長変換デバイス型のレーザーも適用できる。酸化亜鉛の場合は、既知の方法で分光増感を行ってもよいが、その場合も上記の光源を使用でき、さらに分光増感域に分光分布を有する上記以外の例えばタングステンランプを使用することもできる。

【0050】好ましい照射光の強さは、光触媒型金属酸化物の画像形成層の性質によって異なり、また活性光の波長や分光分布によっても異なるが、通常は印刷用画像で変調する前の面露光強度が $0.05 \sim 100 \text{ joule/cm}^2$ 、好ましくは $0.05 \sim 10 \text{ joule/cm}^2$ 、より好ましくは $0.05 \sim 5 \text{ joule/cm}^2$ である。また、光照射には相反則がほぼ成立しており、例えば 10 mW/cm^2 で 100 秒の露光を行っても、 1 W/cm^2 で 1 秒の露光を行っても、同じ効果が得られるので活性光を発光する限り光源の選択には制約はない。この照射光量は、レーザーによるスキニング方式あるいはな発散型光源を用いる面露光方式でもとくに支障がないレベルの光量である。

【0051】上記の感光性は、性質及び機構共に従来開

示されているジルコニアセラミック（特開平 9 - 1 6 9 0 9 8）の感光性とは異なるものである。たとえば、感度については、ジルコニアセラミックに対しては $7 \text{ W} / \mu \text{ m}^2$ のレーザー光と記されており、レーザー光のパルス持続時間を 100 ナノ秒として $70 \text{ joule} / \text{cm}^2$ であって酸化チタン層の感度より約 1 桁低い。機構的にも、十分解明されてはいないが、親油性有機付着物の光剥離反応と考えられており、ジルコニアの光変化機構とは異なっている。

【0052】金属酸化物の表面層へ親油性の画像を付与したのち、印刷原版は現像処理することなく、そのままオフセット印刷工程に送ることができる。従って通常の公知の平版印刷法に比較して簡易性を中心に多くの利点を有する。すなわち上記したようにアルカリ現像液による化学処理が不要であり、それに伴うワイピング、ブラッシングの操作も不要であり、さらに現像廃液の排出による環境負荷も伴わない。また、画像形成手段の選択範囲が広く、上記したような簡易な画像記録手段から容易に印刷を行うことも利点である。

【0053】以上のようにして得られた平版印刷版の非画像部は十分に親水性化しているが、所望により、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷用版材として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージー、あるいは、スキージーローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ （乾燥重量）が適当である。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかかれ、多数枚の印刷に用いられる。

【0054】次に印刷を終えた印刷版の再生工程について記す。印刷終了後の印刷版は疎水性の石油系溶剤を用いて付着しているインク及び画像物質も残存している場合には画像物質も洗い落とす。溶剤としては市販の印刷用インキ溶解液として芳香族炭化水素、例えばクロシン、アイソパーなどがあり、そのほかベンゾール、トルオール、キシロール、アセトン、メチルエチルケトン及びそれらの混合溶剤を用いてもよい。画像物質が溶解しない場合には、布などを用いて軽く拭き取る。また、トルエン／ダイクリンの $1/1$ 混合溶媒を用いるとよいこともある。

【0055】インクと画像物質が有る場合は画像物質とを洗浄除去した印刷版につぎに熱処理を施すことによって版面全体にわたって均一に親油性となり、かつ均一の親油性化への光照射感度が回復する。熱処理は、 80°

$^\circ \text{C}$ 以上、好ましくは 100°C 以上で光触媒型金属酸化物の焼成温度以下で行われるが、高温ほど親油性化時間は短い。金属酸化物の種類によって多少の相違はあるが、より好ましくは 150°C で 10 分以上又は 200°C で 1 分以上あるいは 250°C で 10 秒以上の程度の熱処理が好ましい。熱処理時間を延長しても支障はないが、表面の新油性が回復したのちは時間を延長してもさらなる利点は生まれない。

【0056】再生に用いる熱源は、上記した温度と時間の条件を満たすものであれば任意の手段を利用できる。加熱手段の例をあげると、直接赤外線照射による放射加熱、印刷版表面に黒色カーボン紙などの熱線吸収シートを接触させた間接赤外線照射、温度設定した空気恒温槽への挿入、ホットプレートその他の熱板との接触加熱、加熱ローラーとのコンタクトなどが挙げられる。このようにして使用済みの印刷版から再生された印刷用原版は、活性光への暴露を避けて貯蔵され、次の印刷に備える。

【0057】本発明に係わる印刷原版の反復再生可能回数は、完全に把握できていないが、少なくとも 15 回以上であり、おそらく反面の除去不能な汚れ、修復が实际的でない刷面の傷や、版材の機械的な変形（ひずみ）などによって制約されるものと思われる。

【0058】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されない。

実施例 1

厚み 100 ミクロンのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを真空蒸着装置内で全圧 1.5×10^{-4} Torr で酸素ガス分圧 70% の条件下でチタン金属片を加熱して二酸化チタン薄膜を蒸着形成した。この薄膜の結晶成分は X 線解析法によって無定型／アナターゼ／ルチル結晶構造の比が $1.5/6.5/2$ であり、 TiO_2 薄膜の厚さは 900 オングストロームであった。サイズは $510 \times 400 \text{ mm}$ にカットしてサンプルとした。この PET フィルムを記録用紙の代わりに静電写真装置にセットして静電記録法によってトナー画像を形成させた。このポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムにウシオ電気社製 US10 焼き付け光源装置ユニレック URM-600 形式 GH-60201X を用いて、光強度 9 mW/cm^2 のもとで 2 分間露光を行った。協和界面科学株式会社製 CONTACT-ANGLE METER CA-D を用いて空中水滴法で表面の接触角を測定したところ露光部 6 度（照射前は 79 度）を得た。

【0059】この版を、サクライ社製オリバー 52 片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製 Newchampion F グロス 85 墨を用いて 500 枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかった。

【0060】実施例2

上記の印刷に使用した版の表面を印刷用インキ洗浄液ダイクリンR（発売元：大日本インキ工業（株）とトルエンの1/1混合溶媒に浸漬すると約15秒で画像とインキが溶解して流れ去った。丁寧に洗浄してインキを除去したのち、これを150度のオープン中に10分間加熱した後、室温まで冷えた状態で前と同様の方法で接触角を測定した。版表面のどの箇所でも接触角は78～80度の範囲に入っており、まったくなにも実行していない初期の状態に回復していた。この状態で一回目と同じ静電写真装置にセットして静電記録法によって一回目とは異なるトナー画像を転写形成させた。つぎに画像つきポリエステルフィルムに前と同じ光源（ウシオ電気社製焼き付け用光源装置）を使い、同じ光強度（9mw/cm²で2分間露出を行った。1回目同様、空中水滴方法で表面の接触角を測定したところ露光部6度、非露光部82度を得た。

【0061】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製Newchampion Fグロス85墨を用いて500枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷も認められなかった。以上の繰り返しを15回実施したところ、版の光感度、接触角および加熱による接触角の回復スピードなどの変化は認められなかった。

【0062】実施例3

厚さ100μmのステンレス板上に、真空蒸着装置内で全圧1.5×10⁻⁴Torrで酸素ガス分圧70%の条件下でチタン金属片を加熱して二酸化チタン薄膜を蒸着形成した。この薄膜の結晶成分はX線解析法によって無定型／アナターゼ／ルチル結晶構造の比が1.5/6.5/2であり、TiO₂薄膜の厚さは900オングストロームであった。サイズは510×400mmにカットしてサンプルとした。

【0063】Ta-SiO₂ 発熱抵抗体上にサイアロン耐摩耗保護層を設けた150μm×150μmのサーマルヘッドを250μm間隔に並べた感熱プリンターを用いて、チタン酸バリウム表面層と接触させて昇温印字を行った。使用したサーマルヘッドは、20msec通電によって450℃に達することを別途温度測定を行って確認した。記録速度は、400msec/mで行った。また、使用した熱溶解性インキは、顔料20重量%、カルナウバワックス20重量%、エステルワックス40重量%、アマニ油10重量%、結着樹脂など10%からなる融点62℃の市販のものを用いた。

【0064】これにウシオ電気社製US10焼き付け用光源装置ユニレックURM-600形式GH-60201Xを用いて、光強度9mw/cm²のもとで2分間露光を行った。協和界面科学株式会社製CONTACT-ANGLE METER CA-Dを用いて空中水滴法で表面の接触角を測定したところ、

非画像部9度を得た。

【0065】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製Newchampion Fグロス85墨を用いて300枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかった。

【0066】実施例4

上記実施例3に使用した版の表面を印刷用インキ洗浄液ダイクリンR（発売元：大日本インキ化学工業社）とトルエンの1/1混合液をウェスにしみ込ませて丁寧に洗浄してインキと画像物質を除去した。これを150度のオープン中に10分間加熱した後、室温まで冷えた状態で前と同様の方法で接触角を測定した。版表面のどの箇所でも接触角は78～80度の範囲に入っており、まったくなにも実行していない初期の状態に回復していた。この状態でさらに一回目と異なる画像を熱転写焼き付けを行い、前と同じ光源（ウシオ電気社製焼き付け用光源装置）を使い、同じ光強度（9mw/cm²で2分間露出を行った。1回目同様、空中水滴方法で表面の接触角を測定したところ、非画像部9度を得た。

【0067】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製Newchampion Fグロス85墨を用いて300枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷も認められなかった。以上の繰り返しを10回実施したところ、版の光感度、接触角および加熱による接触角の回復スピードなどの変化は認められなかった。

【0068】実施例5

99.5重量%アルミニウムに、銅を0.01重量%、チタンを0.03重量%、鉄を0.3重量%、ケイ素を0.1重量%含有するJISA1050アルミニウム材の厚み0.30mm圧延板を、400メッシュのパミストン（共立窯業製）の20重量%水性懸濁液と、回転ナイロンブラシ（6,10-ナイロン）とを用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。これを15重量%水酸化ナトリウム水溶液（アルミニウム4.5重量%含有）に浸漬してアルミニウムの溶解量が5g/m²になるようにエッチングした後、流水で水洗した。更に、1重量%硝酸で中和し、次に0.7重量%硝酸水溶液（アルミニウム0.5重量%含有）中で、陽極時電圧10.5ボルト、陰極時電圧9.3ボルトの矩形波交番波形電圧（電流比r=0.90、特公昭58-5796号公報実施例に記載されている電流波形）を用いて160クロン/dm²の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。水洗後、35℃の10重量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、アルミニウム溶解量が1g/m²になるようにエッチングした後、水洗した。次に、50℃、30重量%の硫酸水溶液中に浸漬し、デスマットした後、水洗し

た。

【0069】さらに、35℃の硫酸20重量%水溶液（アルミニウム0.8重量%含有）中で直流電流を用いて、多孔性陽極酸化皮膜形成処理を行った。即ち電流密度13A/dm²で電解を行い、電解時間の調節により陽極酸化皮膜重量2.7g/m²とした。この支持体を水洗後、70℃のケイ酸ナトリウムの3重量%水溶液に30秒間浸漬処理し、水洗乾燥した。以上のようにして得られたアルミニウム支持体は、マクベスRD920反射濃度計で測定した反射濃度は0.30で、中心線平均粗さは0.58μmであった。次いでこのアルミニウム支持体を真空蒸着装置内に入れて、全圧1.5×10⁻⁴Torrになるように分圧70%の酸素ガスの条件下でチタン金属片を電熱加熱して、アルミニウム支持体上に蒸着して酸化チタン薄膜を形成した。この薄膜の結晶成分はX線解析法によって無定形/アナターゼ/ルチル結晶構造の比が1.5/6.5/2であり、TiO₂薄膜の厚さは900オングストロームであった。サイズは510×400mmにカットしてサンプルとした。この表面に着色剤として銅フタロシアニン系の無機顔料20重量%、ビヒクルとしてアマニ油30重量%、溶剤としてトルエン38重量%、ポリエチレンワックス10重量%、マンガンドライヤー2重量%からなる油性インクを用いてイラストレーション図案の描画を行った。これにウシオ電気社製US10焼き付け用光源装置ユニレックURM-600形式GH-60201Xを用いて、光強度9mW/cm²のもとで2分間露光を行った。協和界面科学株式会社製CONTACT-ANGLE METER CA-Dを用いて空中水滴法で表面の接触角を測定したところ、非画像部8度を得た。

【0070】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製New Champion Fグロス85墨を用いて1000枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで非画像部に汚れない鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかった。

【0071】実施例6

上記実施例5に使用した版の表面を印刷用インキ洗浄液ダイクリーンR（発売元：大日本インキ化学工業社）とトルエンの1/1混合液をウェスにしみ込ませて丁寧に洗浄してインキを除去した。これを180度のオープン中に2分間加熱した後、室温まで冷えた状態で前と同様の方法で接触角を測定した。版表面のどの箇所でも接触角は78～80度の範囲に入っており、まったくなにも実行していない初期の状態に回復していた。この状態でさらに一回目と異なるイラストレーション用画像の描画を行って、前と同じ光源（ウシオ電気社製焼き付け用光源装置）を使い、同じ光強度（9mW/cm²で2分間露出を行った。1回目同様、空中水滴方法で表面の接触角を測定したところ非画像部8度を得た。

【0072】この版を、サクライ社製オリバー52片面

印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製New Champion Fグロス85墨を用いて1000枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷も認められなかった。以上の繰り返しを5回実施したところ、版の光感度、接触角および加熱による接触角の回復スピードなどの変化は認められなかった。この結果から、酸化チタン感光層をアルミニウム支持体上に設けた印刷原版を使用した場合も、簡易な印刷が可能でしかも印刷原版を反復再生使用できることが示された。

【0073】実施例7

真空蒸着装置中に100ミクロン厚みのSUS板をセットして全圧5×10⁻³Torrの真空中でセレン化亜鉛を1000オングストロームの厚みに蒸着した。これを空气中600℃で2時間酸化処理してSUS板の片面に酸化亜鉛の薄膜を形成させた。

【0074】この酸化亜鉛皮膜付き100ミクロンSUS板をサイズは510×400mmにカットしてサンプルとした。このシートをインクジェットプリンターに装着して表面に油性インク画像を記録した。油性インクは、酢酸ビニル/メタクリル酸エステル系共重合樹脂10重量部をアイソパーH30重量部に分散したラテックス分散物50g、ドデシルメタクリレート/アクリル酸（95/5重量比）共重合体10g、アルカリブルー10g、シェルゾール71、30gの分散物、テトラデシルアルコール10g、オクタセン/マレイン酸オクタデシルアルコール共重合体0.16gをアイソパーG1リットルに希釈した油性インクを用いた。これにウシオ電気社製US10焼き付け用光源装置ユニレックURM-600形式GH-60201Xを用いて、光強度9mW/cm²のもとで20分間露光を行った。協和界面科学株式会社製CONTACT-ANGLE METER CA-Dを用いて空中水滴法で表面の接触角を測定したところ露光部17度、非露光部68度を得た。

【0075】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製New Champion Fグロス85墨を用いて500枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで非画像部に汚れない鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷も認められなかった。

【0076】実施例8

上記実施例5に使用した版の表面を印刷用インキ洗浄液ダイクリーンR（発売元：大日本インキ化学工業社）とトルエンの1/1混合液をウェスにしみ込ませて丁寧に洗浄してインキを除去した。これを160度のオープン中に15分間加熱した後、室温まで冷えた状態で前と同様の方法で接触角を測定した。版表面のどの箇所でも接触角は51～53度の範囲に入っており、印刷版として使用する前の状態に回復していた。この状態で上記のインクジェットプリンターと油性インクを使用して一回目

と異なる画像を版面上に記録したのち、前と同じ光源（ウシオ電気社製焼き付け用光源装置）を使い、同じ光強度（ $9\text{mW}/\text{cm}^2$ で2分間露光を行った。1回目同様、空中水滴方法で表面の接触角を測定したところ露光部15度、非露光部68度を得た。

【0077】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製Newchampion Fグロス85墨を用いて1000枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷も認められなかつた。この結果から、酸化亜鉛感光層も、インク受容部と湿し水保持部との区別が保たれて作業工程を簡易化でき、しかも印刷原版を熱処理によって再生使用できることが示された。

【0078】実施例9

100ミクロン厚みのSUS板の表面を研磨剤（フジミコーポレーション、FO#4000）を水と混合しながら研磨した。粗面粗さは三次元表面粗さ計（小坂研究所製三次元表面粗さ測定装置モデルSE-F1, DU-RJ2U, 解析装置モデルSPA-11）で測定したところ、平均5ミクロンであった。これを水洗、乾燥して支持体とした。このSUS支持体をチタニウムブトキシド（Merck社製）の10%メタノール溶液に浸漬して引き上げたのち、自然乾燥した。その後、このSUS板を600°Cの電気炉で2時間処理した。表面は1500オングストロームの厚みの酸化チタン（アナターゼ型）が生成されていることをX線解析法によって確認した。

【0079】Ta-SiO₂ 発熱抵抗体上にサイアロン耐摩耗保護層を設けた150μm×150μmのサーマルヘッドを250μm間隔に並べた感熱プリンターを用いて、酸化チタン表面層と接触させて昇温印字を行った。使用したサーマルヘッドは、20msec通電によって450°Cに達することを別途温度測定を行って確認した。記録速度は、400msec/mで行った。また、使用した熱溶解性インクは、顔料20重量%、カルナウワックス20重量%、エステルワックス40重量%、アマニ油10重量%、結着樹脂など10%からなる融点62°Cの市販のものをを用いた。

【0080】これにウシオ電気社製US10焼き付け用光源装置ユニレックURM-600形式GH-60201Xを用いて、光強度 $9\text{mW}/\text{cm}^2$ のもとで2分間露光を行った。協和界面科学株式会社製CONTACT-ANGLE METER CA-Dを用いて空中水滴法で表面の接触角を測定したところ、非画像部9度を得た。

【0081】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製Newchampion Fグロス85墨を用いて300枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかつた。

った。

【0082】実施例10

上記実施例3に使用した版の表面を印刷用インキ洗浄液ダイクリンR（発売元：大日本インキ化学工業社）とトルエンの1/1混合液をウェスにしみ込ませて丁寧に洗浄してインキと画像物質を除去した。これを150度のオーブン中に10分間加熱した後、室温まで冷えた状態で前と同様の方法で接触角を測定した。版表面のどの箇所でも接触角は78~80度の範囲に入っており、まったくなにも実行していない初期の状態に回復していた。この状態でさらに一回目と異なる画像を熱転写焼き付けを行い、前と同じ光源（ウシオ電気社製焼き付け用光源装置）を使い、同じ光強度（ $9\text{mW}/\text{cm}^2$ で2分間露光を行った。1回目同様、空中水滴方法で表面の接触角を測定したところ、非画像部9度を得た。

【0083】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製Newchampion Fグロス85墨を用いて300枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷も認められなかつた。以上の繰り返しを10回実施したところ、版の光感度、接触角および加熱による接触角の回復スピードなどの変化は認められなかつた。

【0084】実施例11

厚み100ミクロンのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを真空蒸着装置内で全圧 1.5×10^{-4} Torrで酸素ガス分圧70%の条件下でチタン金属片を加熱して酸化チタン薄膜を蒸着形成した。この薄膜の結晶成分はX線解析法によって無定型/アナターゼ/ルチル結晶構造の比が1.5/6.5/2であり、TiO₂薄膜の厚さは900オングストロームであった。サイズは510×400mmにカットしてサンプルとした。このPETフィルムを記録用紙の代わりに熱転写装置にセットした。

【0085】Ta-SiO₂ 発熱抵抗体上にサイアロン耐摩耗保護層を設けた150μm×150μmのサーマルヘッドを250μm間隔に並べた感熱プリンターを用いて、酸化チタン表面層と接触させて昇温印字を行った。使用したサーマルヘッドは、20msec通電によって450°Cに達することを別途温度測定を行って確認した。記録速度は、400msec/mで行った。また、使用した熱溶解性インクは、顔料20重量%、カルナウワックス20重量%、エステルワックス40重量%、アマニ油10重量%、結着樹脂など10%からなる融点62°Cの市販のものをを用いた。

【0086】これにウシオ電気社製US10焼き付け用光源装置ユニレックURM-600形式GH-60201Xを用いて、光強度 $9\text{mW}/\text{cm}^2$ のもとで2分間露光を行った。協和界面科学株式会社製CONTACT-ANGLE METER CA-Dを用いて空中水滴法で表面の接触角を測定したところ、

非画像部 9 度を得た。

【0087】この版を、サクライ社製オリバー 5 2 片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製 Newchampion F グロス 8 5 墨を用いて 3 0 0 枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかった。

【0088】実施例 1 2

上記実施例 3 に使用した版の表面を印刷用インキ洗浄液ダイクリン R（発売元：大日本インキ化学工業社）とトルエンの 1 / 1 混合液をウェスにしみ込ませて丁寧に洗浄してインキと画像物質を除去した。これを 1 5 0 度のオープン中に 1 0 分間加熱した後、室温まで冷えた状態で前と同様の方法で接触角を測定した。版表面のどの箇所でも接触角は 7 8 ~ 8 0 度の範囲に入っており、まったくくにも実行していない初期の状態に回復していた。この状態でさらに一回目と異なる画像を熱転写焼き付けを行い、前と同じ光源（ウシオ電気社製焼き付け用光源装置）を使い、同じ光強度（9 mW/cm²で 2 分間露出を行った。1 回目同様、空中水滴方法で表面の接触角を測定したところ、非画像部 9 度を得た。

【0089】この版を、サクライ社製オリバー 5 2 片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製 Newchampion F グロス 8 5 墨を用いて 3 0 0 枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷も認められなかった。以上の繰り返しを 1 0 回実施したところ、版の光感度、接触角および加熱による接触角の回復スピードなどの変化は認められなかった。

【0090】実施例 1 3

実施例 1 と同様にして陽極酸化処理したアルミニウム支持体を CsLa₂NbTi₂O₁₀ の化学量論比に相当するセシウムエトキシド、チタンブトキシド、アンタニソブトキシド、ニオブエトキシドを含む 2 0 % のエタノール溶液に浸漬して表面を加水分解したのち 2 0 0 ° C 以上に加熱してアルミニウム支持体表面に CsLa₂NbTi₂O₁₀ の厚み 1 0 0 0 オングストロームの薄膜を形成させた。

【0091】この複合金属酸化物薄膜付きアルミニウム支持体をサイズは 5 1 0 × 4 0 0 mm にカットしてサンプルとした。これを記録用紙の代わりに静電写真装置にセットして静電記録法によってトナー画像を形成させた。ウシオ電気社製 US10 焼き付け用光源装置ユニレック URM-6 0 0 形式 GH-6 0 2 0 1 X を用いて、光強度 9 mW/cm² のもとで 2 分間露光を行った。協和界面科学株式会社製 CONTACT-ANGLEMETER CA-D を用いて空中水滴法で表面の接触角を測定したところ露光部 6 度（照射前は 6 6 度）を得た。

【0092】この版を、サクライ社製オリバー 5 2 片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本イン

キ化学工業社製 Newchampion F グロス 8 5 墨を用いて 5 0 0 枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかった。

【0093】実施例 1 4

上記の印刷に使用した版の表面をトルエン / ダイクリン R（1 / 1）混合溶媒に浸漬すると約 1 5 秒で画像とインキが溶解して流れ去った。丁寧に洗浄してインキを除去したのち、これを 1 5 0 度のオープン中に 1 0 分間加熱した後、室温まで冷えた状態で前と同様の方法で接触角を測定した。版表面のどの箇所でも接触角は 7 4 ~ 7 6 度の範囲に入っており、印刷版として使用する前の状態に回復していた。この状態で一回目と同じ静電写真装置にセットして静電記録法によって一回目とは異なるトナー画像を転写形成させた。つぎに画像つきポリエステルフィルムに前と同じ光源（ウシオ電気社製焼き付け用光源装置）を使い、同じ光強度（9 mW/cm²で 2 分間露出を行った。1 回目同様、空中水滴方法で表面の接触角を測定したところ露光部 6 度（露光前は 6 6 度）を得た。

【0094】この版を、サクライ社製オリバー 5 2 片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製 Newchampion F グロス 8 5 墨を用いて 5 0 0 枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷も認められなかった。以上の繰り返しを 1 5 回実施したところ、版の光感度、接触角および加熱による接触角の回復スピードなどの変化は認められなかった。

【0095】実施例 1 5

9 9 . 5 重量 % アルミニウムに、銅を 0 . 0 1 重量 %、チタンを 0 . 0 3 重量 %、鉄を 0 . 3 重量 %、ケイ素を 0 . 1 重量 % 含有する J I S A 1 0 5 0 アルミニウム材の厚み 0 . 3 0 mm 圧延板を、4 0 0 メッシュのパミストン（共立窯業製）の 2 0 重量 % 水性懸濁液と、回転ナイロンブラシ（6、1 0 - ナイロン）とを用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。これを 1 5 重量 % 水酸化ナトリウム水溶液（アルミニウム 4 . 5 重量 % 含有）に浸漬してアルミニウムの溶解量が 5 g/m² になるようにエッチングした後、流水で水洗した。更に、1 重量 % 硝酸で中和し、次に 0 . 7 重量 % 硝酸水溶液（アルミニウム 0 . 5 重量 % 含有）中で、陽極時電圧 1 0 . 5 ボルト、陰極時電圧 9 . 3 ボルトの矩形波交番波形電圧（電流比 r = 0 . 9 0、特公昭 5 8 - 5 7 9 6 号公報実施例に記載されている電流波形）を用いて 1 6 0 クロ / dm² の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。水洗後、3 5 ° C の 1 0 重量 % 水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、アルミニウム溶解量が 1 g/m² になるようにエッチングした後、水洗した。次に、5 0 ° C、3 0 重量 % の硫酸水溶液中に浸漬し、デスマットした後、水洗した。

【0096】さらに、35℃の硫酸20重量%水溶液（アルミニウム0.8重量%含有）中で直流電流を用いて、多孔性陽極酸化皮膜形成処理を行った。即ち電流密度13A/dm²で電解を行い、電解時間の調節により陽極酸化皮膜重量2.7g/m²とした。この支持体を水洗後、70℃のケイ酸ナトリウムの3重量%水溶液に30秒間浸漬処理し、水洗乾燥した。以上のようにして得られたアルミニウム支持体は、マクベスRD920反射濃度計で測定した反射濃度は0.30で、中心線平均粗さは0.58μmであった。

【0097】次いでこのアルミニウム支持体をスパッタリング装置内にセットし、5.0×10⁻⁷Torrまで真空排気する。支持体を500℃に加熱し、Ar/O₂が60/40（モル比）となるようにガス圧を5×10⁻³Torrに調製した。6インチφのチタン酸バリウムの焼結ターゲットにRFパワー200Wを投入して膜圧1000Åのチタン酸バリウム薄膜を形成した。X線解析法によれば、この薄膜は多結晶体であった。サイズを510×400mmにカットしてサンプルとした。このチタン酸バリウム薄膜付きアルミニウム支持体を使用する以外は、実施例13及び14と同様に静電写真装置画像を記録して印刷を行い、使用した印刷版の洗浄を行って再使

(表1)

露光前	露光後	加熱時間	1min	5min	10min	15min	1hr	2hr	5hr
77	5	130℃	—	—	—	—	—	62	77
70	7	200℃	50	53	65	67	—	—	—

【0100】実験例2

チタン酸バリウム層を有する実施例15の試料を用いて露光前後の接触角の変化及び露光により接触角が低下した試料に熱処理を加えたときの接触角の増加速度を協和界面科学株式会社製CONTACT-ANGLE METER CA-Dを用いて空中水滴法によって求めた測定値を表2に示す。この表※

(表2)

露光前	露光後	加熱時間	1min	5min	10min	15min	1hr	2hr	5hr
77	5	130℃	7	11	22	29	44	50	55
70	7	200℃	48	51	50	53	—	—	—

【0102】

【発明の効果】酸化チタン、酸化亜鉛、その他前記した特定構造を有する金属酸化物を主成分とする薄層を表面に有する本発明の印刷原板上に親油性画像を形成指せたのち、活性光による像露光を行うのみで画像部がイン

*用を行い、印刷及び再使用が可能ことが判った。ウシオ電気社製USIO焼き付け光源装置ユニレックURM-600形式GH-60201Xを用いて、光強度9mW/cm²のもとで2分間露光を行ったときの協和界面科学株式会社製CONTACT-ANGLE METER CA-Dによる空中水滴法で表面の接触角は、露光部7度（照射前は55度）であった。また、再使用のさい、150度のオープン中に10分間加熱した後、室温まで冷えた状態での接触角は、版表面のどの箇所でも53～56度の範囲に入っており、印刷版として使用する前の状態に回復していた。

【0098】実験例1

酸化チタン層を有する実施例1の試料を用いて露光前後の接触角の変化及び露光により接触角が低下した試料に熱処理を加えたときの接触角の増加速度を協和界面科学株式会社製CONTACT-ANGLE METER CA-Dを用いて空中水滴法によって求めた測定値を表1に示す。この表から、露光によって極めて顕著な疎水性から親水性への変化が起こること及びそれが130℃でも2時間程度、200℃では数分でもとの疎水性表面に戻ることが示され

【0099】

【表1】

※から、露光によって極めて顕著な疎水性から親水性への変化が起こること及びそれが130℃でも2時間程度、200℃では数分でもとの疎水性表面に戻ることが示される。

【0101】

【表2】

クを受容する印刷画面が形成され、現像液を不要で、かつ印刷面の鮮明性が保たれたオフセット印刷が可能となり、かつ使用した印刷原版を熱処理によって再生し、反復使用することができる。